Aus der konservierenden Abteilung (Leiter Prof. Pieper) der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten (Direktor Prof. Kranz) der Universität München.

Die Vorgänge während des Brandes an selbstgebrannten Porzellan-Körpern unter besonderer Berücksichtigung der Volumenänderung.

★

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde

verfaßt und einer

Hohen medizinischen Fakultät der

Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Johann Heller

Zahnarzt aus Bamberg

1938

BUCH- UND WERBEDRUCKEREI / BUCHBINDEREI UND VERLAG
GUSTAV LINDNER / MÜNCHEN 58

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Referent:
Privatdozentin Dr. Maria Kösters

Tag der mündlichen Prüfung:
15. Dezember 1937

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Es ist eine bekannte Tatsache, daß der zahnärztlichen Keramik in den letzten Jahren eine mehr und mehr gesteigerte Aufmerksamkeit geschenkt wird. Allerdings ist dieses Gebiet noch mit einem etwas geheimnisvollen Schleier umgeben, denn über keinen anderen Werkstoff in unserer Disziplin gehen bei den verarbeitenden Kollegen in Bezug auf Zusammensetzungen die Meinungen so auseinander, wie gerade bei diesem. Man kennt zwar die Hauptbestandteile, Quarz, Feldspat, Kaolin und Flußmittel, aber mit welchem Prozentsatz die einzelnen Faktoren daran beteiligt sind, das entzieht sich der Kenntnis des Praktikers.

Es ist schon des öfteren berichtet worden, daß das Zahnporzellan kein „Porzellan im eigentlichen Sinne" ist, wie auch der Name Keramik äußerst unglücklich gewählt ist. Nach Funk gehören die Zahnmassen, zu verstehen sind die im Handel befindlichen Zähne, zum Frittenporzellan. (Fritte ist ein Gemisch von Silikaten und Bleiverbindungen, das geschmolzen, im Wasser abgeschreckt und fein vermahlen wird, um dann als Glaspulver den Porzellanmassen beigemengt zu werden). Die Bezeichnung Porzellanzahn ist mehr durch das porzellanartige Aussehen der Zähne nach dem Brennen gerechtfertigt. Es wurde deshalb auch der Name „Mineralzähne" vorgeschlagen, der jedoch wenig Anklang gefunden hat. Hildebrandt kommt meiner Anschauung der Sache am nächsten, er spricht von „glasartigen Körpern". Wir haben also Massen vor uns, die bei einer bestimmten Temperatur porzellanähnliches Aussehen besitzen und damit für unsere Zwecke geeignet sind, werden sie überbrannt, dann nehmen sie glasigen Charakter an, oder bei noch höheren Temperaturen amorphe Gestalt — wir haben dann ein trübes Glas.

Es ist natürlich klar, daß für die Zähne nur die reinsten Rohstoffe geeignet sind, damit die Farbe der fertigen Zähne nicht ungünstig beeinflußt wird. Als Hauptbestandteil haben wir Feldspat, Kaolin spielt nur eine untergeordnete Rolle. Dadurch ähnelt die Zusammen-

setzung (infolge des hohen Gehaltes an Feldspat und an anderen Flußmitteln) einer Porzellanglasur. Funk nennt diesen beim Brennen entstandenen glasigen Glanz „Eigenglasur", da die Massen beim Brande durch und durch glasig, also auch auf der Oberfläche glatt und glänzend werden, sodaß ein Ueberziehen mit einer besonderen Glasur hier überflüssig ist.

Nach Brill bestehen die deutschen Zahnmassen aus:

73,0% Feldspat
24,6% Quarz
2,3% Marmor.

Nach A. S. Watt, aus:

81% Feldspat
15% Quarz
4% Tonsubstanz.

Als Vergleich möge für die Zusammensetzung das Frittenporzellan erwähnt werden, das wie oben erwähnt, Funk unseren Zahnmassen am ähnlichsten hält:

33% Quarzsand
14% Kreide
7% Ton
46% Fritte.

Fritte besteht wieder aus:

76,9% Quarz
10,3% Kalziumoxyd
6,7% Kaliumoxyd
6,1% Natriumoxyd.

Der Schmelzpunkt ist bei 1160° (Weichporzellan!). Die Masse ist arm an Ton, reich an Quarz und Flußmitteln, ungefähr was auch für unsere keramischen Massen zutrifft.

Nach Ilg ist ihre Zusammensetzung:

35% Quarz
2—5% Kaolin
65—68% Flußmittel

worunter in erster Linie Feldspat zu verstehen ist, dann erst Kalziumkarbonat, Kalziumphosphat, Borax, Kaliumkarbonat usw.

Bevor ich nun meine eigenen Brennversuche beschreibe, halte ich es zum besseren Verständnis vorher für angebracht, das Verhalten der einzelnen Rohstoffe gesondert beim Brennvorgang zu erläutern.

Quarz $Si\ O_2$ = Siliziumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid, kommt als freie Kieselsäure häufig in der Natur vor. In genügender Reinheit wird er als Quarzsand gefunden, der nur noch weiter zerkleinert werden braucht, um für die keramischen Zwecke verarbeitet werden zu können. Quarz gibt also die Grundsubstanz ab und trägt wesentlich zur Härte des Brenngutes bei.

Erst seit einigen Jahrzehnten wissen wir, daß noch zwei andere selbständige Kristallarten der Kieselsäure bestehen, nämlich Tridymit und Cristobalit. Diese drei Kristallarten, die auch in der Natur jede für sich vorkommen, treten beim Brennvorgang in Erscheinung, und zwar in verschiedenen, genau begrenzten Temperaturgebieten, in der Reihenfolge: Quarz—Tridymit—Cristobalit. Diese sind wieder für sich untergeteilt, was mit α β bezeichnet wird. So haben wir beim Beginn des Brennens bei 0° β Quarz, der sich dann zu α Quarz differenziert. Mit α bezeichnet man also die bei höchster Temperatur jeweils beständige Kristallart, die stabil ist.

Nach Untersuchungen von Fenner ist Quarz nur bis 870° im Gleichgewicht beständig, innerhalb dieses Bereiches erleidet er bei 575° eine enantiotrope Umwandlung (von β nach α Quarz), die schon bei 400° bemerkbar ist.[1]) Bei 870° erfolgt der Uebergang in Tridymit, der sich aus γ—β Tridymit im Laufe des Brennvorganges bereits entwickelt hat. Dieser ist bis 1470° stabil, wo er dann in Cristobalit übergeht, dessen Stabilität bis 1710° geht. Bei der Abkühlung geht Tridymit wieder in Quarz über, er ist also nur im bestimmten Temperaturintervall beständig.

Quarz wandelt sich also nach obiger Schilderung bei längerem Erhitzen auf hohe Temperaturen zwangsläufig in die beiden anderen Kristallarten um. Merkwürdigerweise erfolgt die Umwandlung nicht immer so schematisch, sondern Quarz wandelt sich z. B. oberhalb 870° nicht unmittelbar in Tridymit um, dafür zerfällt er zunächst vollständig in sein Gitter. Hieraus bildet sich die weniger stabile Form, hier also Cristobalit, die zuletzt in Tridymit übergeht. Diese

---

[1]) Enantiotrop, wenn die Umwandlung eines Kristalls in einen anderen beliebig umkehrbar ist, wenn nicht, so spricht man von monotrop.

seltsame Reihenfolge heißt die „Ostwald'sche Stufenregel". Sie besagt, daß die Umwandlung einer Phase in die bei den Versuchsbedingungen stabile Phase nicht unmittelbar erfolgt, sondern daß zunächst die unstabilste Phase, dann die weniger stabile und zuletzt die stabilste Phase gebildet werden (Salmang).

Diese Regel gilt offenbar nur für die pseudomonotropen Umwandlungen (Quarz und Tridymit) der drei Hauptkristallarten ineinander, nicht aber für die enantiotrope Umwandlung innerhalb der drei Kristallarten. Quarz besitzt beim Erhitzen eine gleichmäßige Ausdehnung, also Volumenvergrößerung bis zur Umwandlung bei 575° von ungefähr 0,2%. Tridymit hat bei 117° und bei 150° zwei sprunghafte Ausdehnungen von ungefähr 0,3%, und Cristobalit die stärkste, nämlich 1,13% bei 230°.

Wenn wir nun unsere Porzellanarbeiten gleich bei 800° in den Ofen geben, so vermeiden wir auch die bei langsam ansteigender Temperatur auftretenden Umwandlungen und somit auch die sprunghaften Ausdehnungen. (Sprünge am Brenngut sind natürlich nicht mit denen zu verwechseln, die durch die noch zu große Feuchtigkeit des Körpers bedingt sind, auch nicht mit den Trockensprüngen infolge zu langem Lufttrocknen.) Die Umwandlung geht sehr langsam vor sich, bei reinem Quarz überhaupt nicht, erst durch Zusatz von Flußmitteln wird der Vorgang wesentlich beschleunigt. Wenn aber bei 1 Stunde ungefähr 90% umgewandelt wird, so kann man annehmen, daß bei unserer Brenndauer zirka 5—10 Minuten, kaum 5% umgewandelt werden dürfte. Außerdem, erhitzt man sehr schnell, so schmilzt Quarz ohne Uebergang in die anderen Modifikationen und wird zu Kieselglas.

Ein weiterer Bestandteil unserer Massen ist das Kaolin $Al_2O_3 . 2\,SiO_2 . 2\,H_2O$, auch Tonerde genannt, die genaue Zusammensetzung ist:

Al_2O_3 39,46%,
SiO_2 46,64%,
H_2O 13,9%.

Es ist ein Mineral aus zerfallenen feldspatähnlichen Gesteinen, wie Granit, Gneis und Phosphor. Da der Schmelzpunkt sehr hoch ist, 1750°, und mit unseren Brenntemperaturen nicht erreicht wird,

bleibt das Kaolin hartgebrannt, ohne eine Glasur zu erreichen. Es ist daher das beste Mittel, dem Brenngut die nötige Standfestigkeit im Feuer zu geben, wie es auch im ungebrannten Zustande der Porzellanmasse mit Wasser oder Alkohol angerührt die nötige Plastizität gibt. Ferner wird es für das opake Aussehen des Porzellans verantwortlich gemacht, denn je geringer der Kaolingehalt, desto größer wird das glasartige Aussehen.

Bei Kaolin tritt bei 1200° eine Reaktion exothermer Natur auf, wobei fein kristallisierter Mullit 3 $Al_2 O_3$—2 Si O_2 entsteht. Dieser kann sich nur bilden, wenn Kieselsäure vorhanden ist, was bekanntlich bei dem aus feldspathaltigem Gestein entstandenen Kaolin zutrifft. An dieser Stelle ist es angebracht, über Mullit und Sillimanit ausführlich zu berichten.

Mullit ist ein seltenes Mineral, in der Natur kommt es nur auf einer Insel Schottlands vor, während es chemisch durch Erhitzen von Sillimanit entsteht. Funk schreibt dazu: „Mullit stellt ein Gemenge von Sillimanit und sehr fein verteilten Korund — oder in einer gewissen Grenzkonzentration — eine homogene feste Lösung der Tonerde in Sillimanit dar."

Und Salmang erklärt: Die Entstehung von Mullit ist primär aus Tonsubstanz dadurch entstanden, daß deren Ueberschuß an gebundener Kieselsäure in Feldspatglas übergeht.

Eine weitere Erklärung geht dahin, daß nämlich nach vollständiger Entwässerung der Tonerde beim Brennen Silikate entstehen und gleichzeitig eine Umwandlung von γ $Al_2 O_3$ in α $Al_2 O_3$ eintritt.

Silikate entstehen durch die im Kaolin vorhandene Kieselsäure, die aus den feldspathaltigen Gesteinen herstammt. Wird diese mit Ton erhitzt, in dem sich Metallsalze befinden, so bildet Kieselsäure als Säure mit den Metallen als Basen ausgesprochene Salze, die Silikate. Diese Bildung kann bereits bei 500°—600° beginnen. Salmang gibt nun an, daß nach Untersuchungen von Hysloy und Rooksby die exotherme Reaktion, d. h. die Kristallbildung von Sillimanit bzw. Mullit bereits bei 870° beginne, die durch die Silikatbildung und Tonumwandlung irgendwie bedingt sei. Sillimanit ist nach seiner chemischen Zusammensetzung ein Aluminiumsilikat Al_2 Si O_5, das durch weiteres Erhitzen sich in den erst jüngst entdeckten Mullit 3 $Al_2 O_3 . 2$ Si O_2 umwandelt. Der Uebergang erfolgt in einem größe-

ren Temperaturbereich, wobei in allen Fällen Mullit neben einem kieselsäurereichem Glase entsteht, indem oft freie Kieselsäure als Cristobalit nachweisbar ist. Funkt gibt als Umwandlungstemperatur 1545° an, er stützt sich auf Untersuchungen von Brown und Greig. Ferner stellt er fest, daß durch Flußmittel bereits eine Umwandlung bei 1050° eintritt.

Klever gibt als Bildungstemperatur eine etwas niedrigere an, nämlich 1100°—1200°. Salmang dagegen stützt sich auf Hysloy und Rooksby und vermutet die Reaktion schon bei 870°. Er behauptet nämlich, daß sich Sillimanit nur als Zwischenstufe bildet, wenn nicht sogar Mullit sofort entsteht. Bei 900° ist er bereits bei Krause röntgenographisch in Porzellanmassen nachgewiesen worden. Wie also Sillimanit und Mullit beim keramischen Brand entsteht, ist somit noch nicht endgültig geklärt.

Das Röntgenspektogramm von Mullit ergab überraschenderweise fast das gleiche Bild wie das bei Sillimanitkristallen. Im Mikroskop sind die Mullitnadeln normalerweise erst bei 1300° sichtbar, sie wachsen mit steigender Temperatur in den Feldspatkörnern, über deren Grenzen sie nicht hinauswachsen.

Norton stellt fest, wenn sich viele Nadeln bilden, so nehmen sie an Größe ab und bilden eine einzige Masse. Sie liegen dann meist in wirrer Lage verfilzt, besonders gern in Nestern (Drusen). Die Bildung verläuft quantitativ, so daß die höchstmögliche Menge sich davon bildet, die theoretisch erwartet werden kann. Bei hoher Quarzlösung kristallisiert ein Teil des Minerals wieder aus, d. h. soweit deren hohe Viskosität dem nicht entgegensteht. Bei Minderung der Viskosität durch Flußmitteloxyde kristalliert der Mullit in großen Nadeln aus. Nach Untersuchungen von Meller und Austin verschwinden diese Nadeln wieder nach zwölfmaligem Brande unter Hinterlassung eines homogenen Glases. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß Glas nicht nur Quarz und Ton löst, sondern auch Mullit, was der Versuch von Meller und Austin beweist. (Salmang.) Mullit soll durch seine große Härte und durch seinen geringen Ausdehnungskoeffizienten die mechanischen Eigenschaften der Erzeugnisse steigern. Sehr wichtig jedoch für unsere Massen sind die Angaben des Bureau of Standards, in denen es heißt, daß die Mullitkristalle in geschmolzenen Mischungen nur dann nachgewiesen werden können,

wenn die Schmelze mindestens 30% Kaolin enthält, was bei unseren Massen nicht der Fall ist.

Als weiterer Hauptbestandteil ist jetzt der Feldspat zu erwähnen. Von den drei vorhandenen Arten ist für unsere Zwecke nur der Kalifeldspat K_2O — $Al\ O_3$ 6 $Si\ O_2$ brauchbar, die genaue Zusammensetzung ist:

$Si\ O_2$ 64,8%
$Al_2\ O_3$ 18,3%
$K_2\ O$ 16,9%.

Er dient in der großen Keramik, wie auch bei uns ausschließlich als Flußmittel. Wegen seiner Härte, seiner geringen Wärmeausdehnung und seiner chemischen Unangreifbarkeit und als Grundmasse des Porzellans ist er unersetzlich. Er schmilzt bei 1300°, bei wiederholtem Brennen bereits bei 930° (ohne andere Flußmittel) und bildet eine zähflüssige Masse. Die abgekühlte Schmelze erstarrt zu einem Glase, das durch Kristalle und Glasbläschen getrübt ist. (Salmang.)

Eine unliebsame Begleiterscheinung in geschmolzenem Zustand ist die Bläschenbildung, auch das Gasen des Feldspates genannt. Nach eindeutigen Versuchen von Kanz sind diese Bläschen nicht durch Gase, sondern durch Wasserdampf entstanden. Stark schreibt darüber: „Das Wasser ist natürlich nicht als solches im Feldspat eingeschlossen, vielmehr entsteht es durch Zersetzung einer im Feldspat vorhandenen Silikatverbindung, die Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Ob nun diese Silikatverbindung vom Feldspat selbst ist, oder ob Feldspat mit einem wasserhaltigen Silikat in Form eines Mischkristalls durchsetzt ist, oder ob in ihm Kristalle eines wasserhaltigen Silikats eingesprengt sind, muß durch Untersuchungen erst ermittelt werden." Es sind also keine Luftbläschen, wobei Luft in Hohlräumen im Inneren des Brennkörpers zurückgeblieben ist, die durch Schließung der Poren nicht mehr entweichen konnte, und jetzt erst bei höherer Temperatur an die Oberfläche bzw. Außenseite kommt. Durch das Auftreten dieser Bläschen kann eine Volumenvergrößerung eintreten, zumindest hinterlassen sie, da die Poren bereits geschlossen sind, an der Oberfläche muldenförmige Vertiefungen. (Rieke schreibt von einer Volumenvergrößerung bis zu 7%.)

Die außerdem noch verwendeten Flußmittel sind Kalziumkarbonat $Ca\ C\ O_3$. Beim Erhitzen tritt allmähliche Zersetzung im Kalziumoxyd ein $CaO + CO_2$. $CaCO_3$ Kalziumoxyd hat dann die Eigenschaft, Sinterungs- und Schmelztemperatur herabzusetzen. Ferner Kaliumkarbonat K_2CO_3 Pottasche, ebenfalls Kalziumphosphat $Ca_3\ (PO_4)_2$. Es wirkt noch verdichtend und erhöht die Lichtdurchlässigkeit der Massen. Borax $Na_2\,B_4\,O_7 + 10\ H_2\,O$ wird kristallisiert verwendet und setzt wie alle anderen die Schmelzbarkeit herab. Es gibt noch genügend dieser Flußmittel, die jeder Hersteller scheinbar in anderer Variation zusammenstellt, was als Fabrikgeheimnis dient, worüber ich keine näheren Angaben zu machen vermag. Bleioxyd dürfte durch die toxischen Wirkungen des Bleies wohl kaum bei diesen Zusammenstellungen Verwendung finden. Wie die genaue katalysatorische Wirkung dieser Flußmittel ist, wird an späterer Stelle noch genau beschrieben. Als interessant sei aber hier die Feststellung von van Nieuwenburg und de Nooyer erwähnt, daß beim Erhitzen ohne Flußmittel 90 Stunden lang bei 1300° von Quarz 66% umgewandelt wurde, mit Zusatz von Kaliumkarbonat in 1 Stunde bereits 92%.

Von den gebräuchlichen Farbstoffen mögen hier nur Titanoxyd, Eisenoxyd, Kobalt, Chrom und Zinnoxyd erwähnt werden.

Was ist nun der Brennvorgang?

Ist er chemisch-physikalisch oder mechanisch? Zu bedenken ist immer, daß unsere Porzellanmassen kein reines Porzellan sind, auch kein Glas, jedoch glasartige Körper, die überbrannt ein trübes, nicht farbenbeständiges Etwas ergeben, das dann als Glas anzusprechen ist.

Springer schreibt über das gewöhnliche Porzellan: „Während Glas ein durch reinen chemischen Schmelzprozeß entstandener künstlich hergestellter Stoff ist, bestehen die Porzellane aus natürlichen Silikaten (Quarz, Ton, Feldspat), welche nicht mehr verschmolzen, sondern bloß durch Brennen, hauptsächlich ein physikalischer Vorgang, zu einer harten, festen Masse verbunden werden, die keine chemische Verbindung, sondern bloß ein mechanisches, etwas gesintertes Gemenge darstellt."

Während nun der Feldspatgehalt, der wie schon erwähnt als Flußmittel dient, beim echten Porzellan 22—35% betragen kann, be-

trägt bei unseren Zahnmassen dieser ungefähr 65—68%. So haben wir auch ein „mechanisch gesintertes Gemenge", das jedoch durch die in viel größerem Maße vorhandenen Flußmittel noch weiter verändert wird.

Bei hohen Temperaturen besitzen die Kristallmoleküle eine gewisse Beweglichkeit, sie können in feste Körper hineindiffundieren. Diesen Vorgang haben wir an den Berührungsflächen von Kieselsäurekörnern und Metallsilikaten. (Stark.) Unter den Metallsilikaten sind die Alkalimetalle zu verstehen, also die Silikate von Kalium, Kalzium und Natrium. Diese Alkali können aus der Tonsubstanz, also aus Kaolin selbst kommen oder aus der Oberfläche der in der Masse vorhandenen Feldspatkörner. Sie lösen sich bereits unter 1000° im Quarz bzw. Kieselsäure. Es diffundieren also die Silikatmoleküle in die Oberflächenschicht der Quarzkörner hinein und bringen diese zum Schmelzen. Die chemischen Reaktionen spielen sich folglich nur an der Oberfläche der Stoffe ab. Je kleiner die einzelnen Teilchen, desto größer ist die gesamte Oberfläche der verschiedenen chemisch reagierenden Stoffe. Es beginnt eine Art Lösung oder Diffusion, deren Wirkung mit der Oberfläche wächst.

Je höher die Temperatur ansteigt, desto mehr Quarz und Tonsubstanzkörner lösen sich in den angrenzenden, bereits geschmolzenen Feldspatkörnern. Soweit die ersteren nicht vollständig mitgelöst sind, bleibt der Gehalt des Brenngutes erhalten, in dem sie das Gerüst bilden. Doch diese Standfestigkeit nimmt mit steigender Temperatur und zunehmender Brenndauer ab. Die Kristallstruktur des Quarzes geht verloren, ebenso die der an sich schon geringen Tonsubstanzkörner, die noch die Form wahren. Der Brennkörper sinkt in sich zusammen, nimmt amorphe Gestalt an, und das ist Glas.

So ist also der Brennvorgang bis zum sog. Biskuitbrand nur ein mechanischer, während er später durch die Wirkung der Flußmittel als ein chemisch-physikalischer Prozeß zu bezeichnen ist. Corpora agunt nil fluida!

Die meiste Beachtung kommt beim Brennen der jeweiligen Volumenänderung zu. Wir unterscheiden hier Trocken- und Brennschwindung, aber auch Volumenvergrößerung. Diese Veränderungen sind eine physikalische Eigenschaft. Die Trockenschrumpfung ist

durch das Verdunsten der Anrührflüssigkeit ohne weiteres verständlich. Das Ausbrennen anorganischer Stoffe, die der Plastizität halber bei kaolinarmen Massen beigefügt sind, bei niedrigen Temperaturen, zum Teil schon beim Vorwärmen, ist leicht ersichtlich. Wieweit bei unseren Massen organische Stoffe beteiligt sind, läßt sich schwer genau sagen, ich glaube eher, daß außer ätherischen Oelen zum Einfärben der Massen überhaupt keine weiteren organischen Stoffe verwendet werden. Ich komme bei meinen eigenen Versuchen noch genauer darauf zurück.

Anders ist es mit der eigentlichen Brennschwindung. Es ist ein Dichtbrennen der aufgetragenen Massen. Stark schreibt darüber: „Die Schwindung ist das Ergebnis mehrerer zum Teil entgegengesetzter Wirkungen. Auf der einen Seite ist Volumenverkleinerung infolge der wechselseitigen Anziehung sich berührender Körner unter der Wirkung der Haftkräfte an ihrer Oberfläche, auf der anderen Seite die Volumenvergrößerung infolge der bei 750° einsetzenden Umwandlung des Quarzes in Tridymit." Diese Schwindung besteht also in einem Ineinanderrücken der einzelnen Teilchen, wobei sich die anfänglich vorhandenen Poren immer mehr verkleinern und schließlich ganz verschwinden, sind alle offenen Poren verschlossen, so bezeichnet Brill diesen Zustand als Sinterungsstadium. Ist nun ein bestimmter Grad der Sinterung eingetreten, so hört der Volumenverlust auf, es kann zwar nicht gleich das Gegenteil, aber doch Stillstand eintreten. Die Ursache hierfür ist Quarz, dessen Ausdehnungskoeffizient, wie bereits früher erwähnt, bis 1,6% beträgt. Bei quarzreichen Massen sind nach Salmang die beiden Umwandlungen zwangsläufig mit einer Volumenvermehrung um 14,4% verbunden. Wenn auch Umwandlung in Tridymit bei ungefähr 1000° noch weiter anhält, so überwiegt doch noch „die verkleinernde Wirkung der Verkittung benachbarter Körner durch die chemische Verbindung bei der Bildung von Metallsilikaten." (Stark.) Erst bei 1200° beginnt dann der Feldspat zu schmelzen, es entstehen die oben beschriebenen Wasserdampfbläschen, die unter Umständen wieder eine Volumenzunahme des Brenngutes bedingen, es wächst. Rieke spricht von 7%.

Meine eigenen Brennversuche gingen folgendermaßen vor sich. Es wurden Plättchen von 16,0 mm Durchmesser und 3,8 mm durchschnittlicher Höhe gebrannt, die alle in der gleichen Form mit Hilfe eines Stempels hergestellt wurden. Für jedes Plättchen nahm ich genau abgewogen 1 g trockene Porzellanmasse, die ich in der Form mit 7 Tropfen destilliertem Wasser vom Gewicht 0,345 g anrührte. Die Vitamassen wurden entsprechend der Vorschrift mit 80% Alkohol angerührt. Während des ganzen Bearbeitungsvorganges paßte ich gut auf, um möglichst wenig Masse zu verlieren, und es gelang mir auch, bis auf 1—2% Verlust genau zu arbeiten. Die Plättchen wurden dann 10 Minuten luftgetrocknet, in der Wärmemuffel angewärmt und in dem Wienandofen auf Schälchen mit ganz fein gemahlenem Quarzsande gebrannt. Als Anfangstemperatur benutzte ich bei den ersten Massen 800°, bei Vita im Vita-Ofen 700°. Um bei den Ergebnissen gleich eine Kontrolle zu haben, brannte ich immer gleich 2 Plättchen zusammen, ich brannte also die beiden ersten bis 1000°, die nächsten von 800°—1050° usw., so daß immer 50° Temperaturunterschied zwischen jedem Paar bestand. Die Plättchen wurden dann langsam im Ofen selbst abgekühlt, um unnötige Verziehungen, Risse und dergl. zu vermeiden, sie wurden dann wieder gewogen, mit der Schublehre gemessen und das Volumen nach drei verschiedenen Methoden bestimmt. Was mit bloßem Auge durch eine Oeffnung im Ofen während des Brandes beobachtet werden konnte, ist allen in unserem Fache gebräuchlichen Porzellanmassen gemein, nur sind die Vorgänge selbstverständlich an verschiedene Temperaturintervalle gebunden, je nachdem die Massen hoch bzw. niedrig schmelzend sind. So hoben sich anfangs alle Plättchen an den Rändern etwas empor, haben also übertrieben diese Form:

Bei höherer Temperatur sinken die Ränder wieder herab, jedoch konnte ich durchwegs bei allen feststellen, daß der Durchmesser der oberen Fläche um 0,1—0,2 mm größer ist als der untere. Die Massen haben durchweg im ungebrannten Zustand eine helle Farbe, entweder gelblich-weiß oder hellgrau. Während des Brennens ändert

sich dies, es entsteht langsam die eigentliche Brennfarbe, wie wir sie für die fertig gebrannten Zähne eben benötigen. Im Ofen ist der eigentliche Farbton nicht zu erkennen, was durch die Rotglut in der Muffel verhindert wird. Es ist folglich nur ein Dunklerwerden der Masse zu bemerken, das allmählich ins Rötliche steigt, da auch der Körper selbst zu glühen anfängt. Jetzt ist der Zeitpunkt gekommen, in dem deutlich sichtbar ein Kleinerwerden des Brenngutes beginnt, es sintert. Bei noch höherer Temperatur nimmt die Leuchtkraft mehr und mehr zu, ebenso der Glanz, ein Zeichen, daß der Schmelzpunkt bald erreicht ist. Ist es so weit, werden zuerst die Kanten abgerundet und eingeebnet, hernach nimmt das Plättchen erst knopf-, dann kugelige Gestalt an, es tritt nochmals eine Farbänderung ein, und wir haben das Endprodukt vor uns, ein trübes Glas.

Bei der Wienand W. H.-Keramikmasse 1350° konnte ich auf Grund obiger Feststellung folgende Beobachtung machen: Der Brennkörper kam bei 800° in den Ofen und zeigte zunächst bis 1000° keinerlei Veränderung, da ich im Quarzsand den Durchmesser des Plättchens jeweils markiert hatte, war bei aufmerksamer Beobachtung bereits bei 1050° ein minimaler Schwund zu sehen, der sich allmählich steigerte, zwischen 1050° und 1150° am größten war und sich noch bis 1300° langsam fortsetzte. Bei 1100° heben sich die Ränder in der oben beschriebenen Form ungefähr 1—1½ mm, um dann bei 1250° langsam wieder herabzusinken. Bei 1200° tritt eine Veränderung der Farbe ein, es beginnt sich der eigentliche Farbton zu bilden, der zwischen 1240° und 1250° erreicht ist. Mit 1300° bekommt der Körper einen scheinbar feuchten Glanz, ähnlich wie nasser Stein, der sich von Grad zu Grad steigert, bei 1330° bis zum Hochglanz, vergleichbar mit der Oberfläche eines nassen Wachstuches. Erst bei 1380° ist ein merklicher Verlust der Standfestigkeit der Kannten bemerkbar, die Masse ist für uns dann überbrannt. Wann die Brennfestigkeit der Masse eintritt, läßt sich mit bloßem Auge im Ofen nicht sagen, man merkt nur, sobald die Ränder sich bei 1100° etwas in die Höhe heben, daß die Masse an der Oberfläche nicht allein mehr durch die Oberflächenspannung infolge des Zu-

sammenpressens gehalten werden kann, sondern daß bereits irgendeine Verbindung der äußeren Teilchen eingetreten sein muß. Nimmt man die Plättchen im Abstande von je 50° heraus, so findet man, daß bei 1000° nur an der Oberfläche eine ganz dünne Schicht bereits hart, also gebrannt ist, während im Zentrum des Körpers die Masse noch wie vorher ein lockeres Gebilde darstellt. Auch bei 1050° ist noch ein Kern von losem Pulver vorhanden, erst bei 1100 Grad ist die Masse ganz durchgebrannt. Wir haben also ein langsames Durchbrennen von außen nach innen, wie wir es in der Küche bei jedem Braten beobachten können. Kommt das Brennobjekt erst bei 1150° in den Ofen, so spielt sich alles natürlich viel schneller ab, zwischen 1150°—1200°, was vor allem Strom- und Zeitersparnis bedeutet. Die weiteren Vorteile werden bei der Besprechung des Volumens noch genau erläutert.

Bei der Hutschenreuther Recta II-Masse ist der Vorgang natürlich ganz ähnlich. Mit Anfangstemperatur 800°, wo jede Feuchtigkeit in der Anrührflüssigkeit durch das Vorwärmen bereits restlos verdunstet ist, kommt das Plättchen in den Ofen. Bei 950° heben sich die Ränder, um bei 1100° wieder herabzusinken. Zwischen 850° und 900° ist sehr deutlich eine Sinterung zu beobachten, die sich später kaum merklich noch fortsetzt. Bei 950° tritt bereits die Farbänderung auf, deren endgültige Tönung bei 1050° erreicht ist. Genau wie bei Wienand haben wir zuerst matten, dann hohen Glanz, wodurch sich an unseren Porzellanmassen ein eigenes Auftragen einer Glasurmasse erübrigt. Bei 1150°, am angegebenen Schmelzpunkt, beginnen die Kanten sich abzurunden. Von einem Schmelzpunkt kann man genau genommen nicht sprechen, besser ist Schmelzintervall, denn erst bei 1250° haben wir den Schmelzvorgang so weit, daß die ursprüngliche Form nicht mehr zu erkennen ist. Auch ändert sich wieder die Farbe, wir haben dann ein weißlich graues Glas vor uns. Nimmt man wieder die Plättchen mit 50° Abstand heraus, so findet man, daß bereits bei 850° die Oberflächenschicht hart ist, während man im Kern noch lockeres Pulver vorfindet, doch schon 50° höher ist das Plättchen gar gebrannt, was bekanntlich als Biskuitbrand bezeichnet wird.

Die Vitamasse 980° ist leichtschmelzend, unterscheidet sich daher etwas mehr von den früher beschriebenen Massen. Wenn auch als

Anrührflüssigkeit 80% Alkohol vorgeschrieben ist, so habe ich trotzdem versuchshalber auch eine Reihe mit Aqua dest. gebrannt. Der Unterschied war deutlich. Schon beim Anrühren mit Wasser macht die Masse einen harten Eindruck, was ich bei den anderen nicht bemerkte, ähnlich wie wenn man Sand und Wasser vermengt. Das kommt daher, weil die Porzellanteilchen sofort in die Tiefe sinken und sich ziemlich dicht aufeinander lagern. Das Wasser bleibt dann obenauf, während bei Alkohol durchweg eine gleichmäßige Mischung beibehalten bleibt.

Legt man die beiden genannten Versuchsreihen nebeneinander, so kann man sehen, daß durch den Brennvorgang die mit Alkohol angerührten Plättchen mit 750° bereits mit einer dickeren gebrannten Schicht umgeben sind, als das mit Wasser angerührte, das mit einer hauchdünnen Schicht bedeckt beim Anfassen bereits wieder in feines Pulver zerfällt. Beim Wiegen der beiden Reihen fand ich ein unerwartetes Ergebnis. Während nämlich bei den mit Wasser angerührten Plättchen sich hernach als Durchschnittsgewicht 985 mg ergab, konnte ich bei den anderen viel genauer arbeiten. Ich erreichte den Durchschnittswert von 995 mg, bei 2 Plättchen sogar 1000 mg, also ohne jeglichen Gewichtsverlust. Beim Schmelz ging jedoch nach wiederholten Versuchen das Durchschnittsgewicht nicht über 985 mg hinaus, was vielleicht an der Verarbeitung liegen kann.

Ich habe immer ein Plättchen Dentin und Schmelz gleichzeitig im Vita-Ofen gebrannt und fand als Ergebnis völlige Uebereinstimmung in Bezug auf Sinterung, Eintreten der Farbe und des Schmelzpunktes. Nur, wie gesagt, gelang es mir niemals, bei Schmelz einen kleineren Gewichtsverlust als 15 mg zu erzielen. Ob dieses nun wirklich nur an der Verarbeitung liegt, oder ob nicht doch durch andere Farbbestandteile ein größerer Verlust durch Ausscheiden von Kristallwasser eingetreten ist, darüber kann ich kein abschließendes Urteil fällen.

Wenn wir nun die genauen sichtbaren Vorgänge im Ofen verfolgen, so finden wir bei 750° Bildung der Außenschicht, bei 800° ist bereits Garbrand erreicht, das Plättchen ist durch und durch fest. Bereits sichtbar ist eine Sinterung eingetreten, die Ränder heben sich, und langsam beginnt die Farbe in Erscheinung zu treten. Im Ofen sieht man zuerst ein kreidiges Aussehen, dann ziemlich plötzlich erscheint von innen heraus die Farbe, während noch einige Partikel-

chen außen weißlich schimmern. Die richtige Farbe haben wir bei 900°. Legt man die beiden Versuchsreihen nebeneinander, so kann man bei Dentin bereits bei 800° eine hellbraune Farbe erkennen, bei Schmelz noch nicht, wobei selbstverständlich zu beachten ist, daß ein Uebergang von weiß zu gelblich braun viel leichter zu beobachten ist, als von weiß nach hellgrau, doch kann man später schon bei 800° bei ganz genauem Hinsehen einen leichten hellgrauen Schimmer entdecken, was im Ofen selbst während des Brennvorgangs durch die anfänglich noch zu geringe Farbänderung natürlich nicht zu beobachten ist. Bei 850° kommt der „feucht" aussehende Glanz, der sich dann schnell zum Hochglanz bis 980° steigert.

Hier kann man eher von einem Schmelzpunkt reden, da der sog. Schmelzintervall ziemlich kurz zwischen 970°—990° liegt. Das ist eine natürliche Eigenschaft der niedrig schmelzenden Massen infolge eines größeren Flußmittelzusatzes, während die hochschmelzenden ganz entsprechend ihrer höheren Viskosität einen größeren Schmelzintervall besitzen. So zieht sich hier der Brennkörper bei Temperaturen über 980° sehr schnell zusammen, so daß bereits bei 1050° die ursprüngliche Form nicht mehr zu erkennen ist. Zusehends wird aus dem Plättchen ein Knopf, dann eine Kugel, die mit der Feuerzange leicht eindellbar ist. Wie alle keramischen Massen, so ist auch diese nicht mehr farbbeständig, sie nimmt je nach der hell oder dunkleren Zahnfarbe, eine hell- bis dunkelgrüne Farbe an, die wie aus dem Inneren der Glaskugel hervorzukommen scheint, während die äußere Schicht für vollkommen durchsichtiges Glas zu halten ist. Sehr schön sieht man hier im Innern lauter kleine Bläschen, die auf das Gasen des Feldspates zurückzuführen sind. An der Oberfläche sind keine Mulden und Vertiefungen sichtbar, wie ich sie eingangs im theoretischen Teil beschrieb. Das kommt daher, daß wir hier keinen reinen Feldspat vor uns haben, und etwaige an der Oberfläche durch geplatzte Bläschen entstandene Vertiefungen von den leichtflüssigen Flußmitteln ausgefüllt wurden.

Die Volumenbestimmung war wohl das schwierigste Problem der ganzen Arbeit. Es ist eine altbekannte Tatsache, je kleiner das Objekt, desto schwieriger seine genaue Gewichts- und Volumenbestim-

mung. Um ganz sicher zu gehen, habe ich es auf dreierlei Art versucht:

1. nach dem archimedischen Prinzip,
2. mit dem Meßzylinder,
3. mathematisch.

Ich habe also sämtliche Plättchen in Wasser von + 4° gewogen, mußte da eine wenn auch verschwindend kleine Ungenauigkeit mit dem Seidenfaden in Kauf nehmen. Auch konnte ich es nicht vermeiden, daß in den noch wenig gebrannten Plättchen, trotz 2tägigen Lagerns in Wasser, die Luft im Innern nicht 100% entwichen war. Meine Waage, es handelt sich um eine Apothekerwaage, geht auf 10 mg genau, doch umgerechnet auf cmm wirkt sich bereits 1 mg aus, doch ist dieses Maß so klein, daß hier kaum von großer Ungenauigkeit gesprochen werden kann.

Der Meßzylinder ist von vornherein schon ungenau, da ich nur auf ½ ccm sicher ablesen konnte, obwohl das auch schon seine Schwierigkeiten hatte, denn die Wasseroberfläche verläuft ja nicht gerade, sondern durch die Oberflächenspannung in einem leichten Bogen.

Das Ausrechnen kann auch nicht als vollkommen einwandfrei bezeichnet werden, da die Plättchen an der Oberfläche nicht vollständig glatt sind, wodurch die kleinen Unebenheiten unberücksichtigt bleiben müssen. Jedoch kann ich in diesem Falle das Ausrechnen als die glücklichste Lösung bezeichnen, denn hieraus ist ganz gut zu sehen, wie stark die Brennschwindung innerhalb der einzelnen Brennphasen sich gestaltet. Es kommt nicht darauf an, ob auf jedem ½ cmm genau das jeweilige Volumen bestimmt wird, sondern im Rahmen dieser Arbeit soll festgestellt werden, ob sich das Volumen verkleinert, wann und wo am meisten und ob es sich bei einer bestimmten Temperatur in einem umgekehrten Verhältnis wieder auf einen früheren Stand zurückvergrößert, wie ich es bereits theoretisch eingangs erörtert habe.

Das noch ungebrannte Plättchen hat eine zylindrische Form und wird nach der Formel $V = r^2 \pi h$ errechnet. Die bereits gebrannten hatten die Form eines abgestumpften Kegels, dafür die Formel: $V = \pi/3 \cdot h \ (R^2 + r^2 + R : r)$. Sind die Plättchen aber bereits überbrannt, sind die Ecken abgerundet, ist die schon geschilderte Knopf-

form eingenommen, so kann man diese nicht mehr mathematisch bestimmen, erst wenn der Beginn der kugeligen Gestalt zu sehen ist, kann man die Formel eines Kugelabschnittes $2\,V = \pi/_3\,h^2\,(3\,r—h)$ anwenden. Ich habe also alle 3 Arten angewandt und das beste Resultat jeweils verwendet, dazu kommt noch, daß ich ja jedes Plättchen in doppelter Ausführung zur Verfügung hatte, ich kann daher ruhig behaupten, daß die gefundenen Resultate auf 5—10 cmm genau bestimmt sind.

Die Volumenänderung bzw. die Brennschwindung ist bei den einzelnen Massen natürlich verschieden, das liegt in der Art ihrer Zusammensetzung. Wichtig ist hier zunächst das Verhalten des natürlichen Gewichtes. So ist das Anfangsgewicht, wie schon erwähnt, durch das Verarbeiten bis auf 2 Fälle verloren gegangen, und ich hatte deshalb bei Wienand durchschnittlich 985 mg, bei Hutschenreuther 990 mg, bei Vita Dentin 995 mg, und 985 mg bei Schmelz. Etwaige Schwankungen sind auf das mehr oder minder genaue Verarbeiten zurückzuführen, oder auch auf die, wenn auch geringen Bestandteile an organischen Substanzen, die ich bei Wienand vermute. Denn wenn es mir gelang, bei Hutschenreuther nur 10 mg zu verlieren und bei Vita noch weniger, nämlich nur 5 mg, so müßte dieses bei Wienand genau so zu erreichen sein. Da aber der Verlust immer größer war (15 mg bestenfalls), müssen das Stoffe sein, die später ausbrennen, entweder Kristallwasser oder organische Substanzen.

Dieses Durchschnittsgewicht war bereits bei den mit niedriger Temperatur gebrannten Plättchen vorhanden und blieb auch bis zum Schlusse erhalten, ausgenommen der stark überbrannten Plättchen, die während der Schmelze zwar geringe, doch leicht nachweisbare Quarzkörnchen von der Unterlage mit aufgenommen hatten. Beim Volumen dagegen konnte man ein stetiges Abnehmen feststellen, das bei höherer Temperatur langsam zum Stillstand kommt, bei manchem sogar wieder entgegengesetzt ansteigt.

So haben wir bei der Wienandmasse in der ersten Versuchsreihe bis 1000° eine Volumenänderung von rund 70 cmm, von 1000° bis 1050° den größten Sprung, nämlich 107 cmm, dann fällt es langsam um 50, 20, 6 cmm, um zwischen 1250°—1300° um 7 cmm wieder entgegengesetzt anzusteigen. Bei der 2. Versuchsreihe, die nach der Vorschrift des Herstellers gebrannt wurde, ist selbstver-

ständlich der größte Sprung von 1150° — 1200° mit 346 cmm, dann folgt nur noch ein geringes Absinken; doch eine Volumenvergrößerung, wie wir sie bei der 1. Versuchsreihe haben, tritt hier nicht ein, was ich auf das Verhalten des Quarzes zurückführe, der sich bei schnellem Temperaturanstieg weniger in seine Modifikationen umbilden kann. Außerdem konnte ich hier einen größeren Schwund feststellen, nämlich 49,8%, bei der anderen Reihe 46,1% vor dem Wiederaufstieg.

Bei Hutschenreuther ist ebenfalls am Anfang zwischen 800° bis 850° die größte Schwindung, nämlich 229 cmm, dann folgt langsames Fortschreiten entsprechend der Temperatur bis 1100°, von wo ab ein geringes Anwachsen des Volumens um 36 cmm bei je 50° bis zur Temperatur von 1200° zu verzeichnen ist, wo dann durch den Schmelzpunkt einer weiteren Vergrößerung Grenzen gesetzt sind.

Bei Vita ist es ähnlich, doch ist die Schwindung bei der mit Alkohol angerührten Masse durchschnittlich um 4% höher als bei der mit destilliertem Wasser.

An dieser Stelle möchte ich eine Anweisung der Firma Hiltebrandt, Essen, anführen, in der es heißt, daß die 980°-Masse für den Brand einer Jacketkrone an der Schulter bzw. an der Stufe mit Aqua dest. anzurühren ist, sonst mit 80%igem Alkohol. Der Grund liegt in den verschiedenen Schwindungsausmaßen. Von der Schulter soll sich so wenig wie möglich die aufgetragene Masse abziehen, d. h. sintern, um einen guten Randschluß zu gewährleisten. Da also das mit Wasser angerührte Porzellanpulver weniger sintert, so wird dieses Verfahren an der Schulter empfohlen, was ich durch meine Versuche ebenfalls als zu recht bestehend erachten kann.

Ueberblickt man nun im Ganzen die Volumenänderung, so ist absolut keine feste Regel dabei festzustellen. Man kann nur sagen, daß am Anfang ein größerer Schwund zu verzeichnen ist, der mit höherer Temperatur zum Stillstand kommt, oder gar letzten Endes ins Gegenteil umschlägt. Die Volumenänderung ist auch nicht proportional dem Ursprungsvolumen. Als einzige feste Regel kann gelten: „Der Volumenverlust ist abhängig von der Brenndauer und der Höhe der Temperatur." Ferner fand ich bei der Wienandmasse, daß bei langsamem Erhitzen das Schwindungsvermögen geringer ist als bei schnellem Brennen gleich auf den Schmelzpunkt. Ferner geht die Schrumpfung immer nach dem Punkt der größten Quantität.

In diesem Rahmen kann man auch das spezifische Gewicht bestimmen, da die dazugehörigen Faktoren bekannt sind. So ist das durchschnittliche spezifische Gewicht für

Wienandmasse 2,4,
Hutschenreuther 2,3,
Vita 2,6.

Errechnet man zu dem jeweiligen Volumen das spezifische Gewicht, so findet man, daß bei Verminderung des Volumens ein Ansteigen des spezifischen Gewichtes zu verzeichnen ist.

„Das spezifische Gewicht ist umgekehrt proportional dem Volumenverlust."

Grad	Zeit Min.	Durchmesser	Höhe	Gewicht	spez. G.	Volumen	Schwindung	%
1000	10	15,8 15,6	3,6	980	1,409	695,483	68,70	8,9
1050	12	15,4 15,4	3,3	980	1,638	598,190	97,29	21,7
1100	15	14,4 14,0	3,1	985	2,006	491,076	107,11	35,7
1150	20	13,8 13,5	3,0	980	2,233	438,806	52,27	42,5
1200	24	13,7 13,4	2,9	980	2,368	418,218	20,60	45,1
1250	30	13,6 13,3	2,9	980	2,378	412,068	6,15	46,1
1300	33	13,5 13,2	3,0	985	2,345	419,724	—7,65	45,8
1350	40	12,9 12,7	3,3	990	2,335	423,901	—14,18	44,5

Wienand 1350°
Anfangsvolumen 764,18 cmm

Grad	Zeit Min.	Durch- messer	Höhe	Gewicht	spez. G.	Volumen	Schwindung	%
1200	4	13,6 13,5	2,9	990	2,394	418,195	345,98	45,2
1250	8	13,3 13,2	2,9	985	2,462	399,882	18,32	47,6
1300	12	13,2 13,1	2,9	985	2,500	393,868	6,01	48,4
1350	15	13,1 13,0	2,9	985	2,539	387,886	5,98	49,2
1375	20	12,6 12,5	3,1	995	2,594	383,536	4,25	49,8

Anfangstemperatur 1150° (Wienand).

850	2	15.2 15,0	3,1	990	1,783	555,269	229,03	29,2
900	3	14,2 13,9	3,0	990	2,129	464,877	90,39	40,7
950	4	13,6 13,4	2,9	985	2,373	415,127	49,75	47,0
1000	5	13,5 13,3	2,9	990	2,420	408,993	6,14	47,8
1050	10	13,4 13,2	2,8	990	2,545	388,988	20,00	50,4
1100	15	13,0 12,9	2,8	985	2,669	368,758	20,23	52,9
1150	17	12,6 12,4	3,3	990	2,444	405,003	—36,24	48,4
1200	20	12,0	3,9	990	2,245	441,090	—36,09	43,7

Hutschenreuther Recta II. 1150°
Anfangsvolumen 784,300 cmm

Grad	Zeit Min.	Durch- messer	Höhe	Gewicht	spez. G.	Volumen	Schwindung	%
750	2	15,1 15,0	3,2	985	1,730	569,066	195,11	25,5
800	4	13,5 13,4	3,0	980	2,299	426,204	142,87	44,2
850	5	13,5 13,4	2,9	985	2,338	412,030	14,17	46,1
900	6	13,1 13,0	2,8	985	2,630	374,475	37,56	51,0
950	8	13,1 13,0	2,8	985	2,630	374,475	—	51,0
980	10	12,0	3,5	995	2,514	395,850	—74,32	48,2

Vita 980° Aqua dest.
Anfangsvolumen 764,18 cmm

750	2	15,2 15,1	3,2	995	1,710	576,469	187,71	24,5
800	4	14,6 14,4	3,1	995	1,923	512,019	64,45	33,0
850	5	13,8 13,7	3,0	995	2,213	445,221	66,80	41,7
900	6	13,2 13,1	2,5	995	2,926	339,528	73,91	55,5
950	8	13,0 12,9	2,8	995	2,778	360,313	—20,78	52,8
980	10	12,6 12,4	3,1	995	2,481	393,152	—32,84	48,5

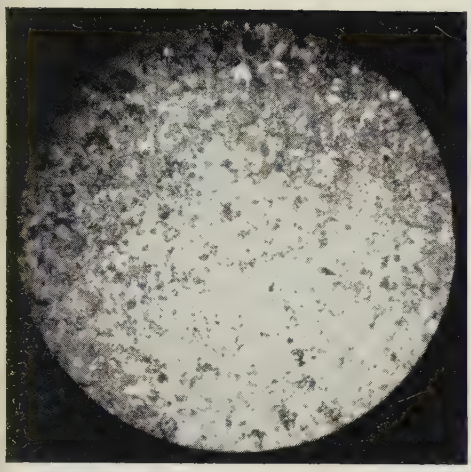
Alkohol

Das Beschleifen der Plättchen besorgte ich selbst, weil zu leicht die Gefahr einer Verwechslung durch fremde Hände bestand. Da ja nur eine Seite für die mikroskopische Betrachtung glatt bzw. plan zu sein brauchte, war dieser Arbeitsgang nicht zu schwierig und zeit-

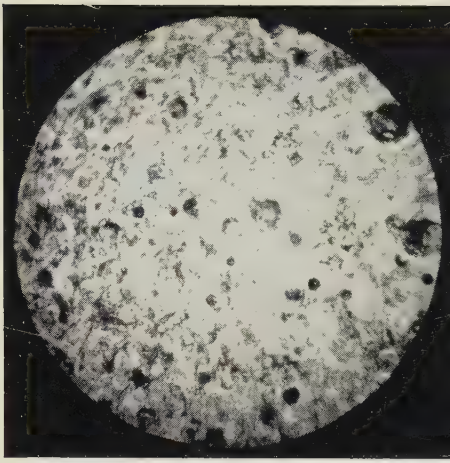
raubend. Ich schliff die Plättchen auf einer ganz gewöhnlichen Glasplatte mit Karborundpulver „mittel" unter Zusatz von Wasser zirka 4—6 Minuten, dann wurden sie sorgsam abgewaschen, getrocknet und abermals mit Karborundpulver „extrafein" unter Zusatz von reinem Maschinenöl geschliffen. Hierauf reinigte ich sie mit Benzin von allen noch anhaftenden Karborundpartikelchen. Dann wurden die Plättchen noch auf einer rotierenden Scheibe mit feiner Tonerde Nr. 1 geschliffen, schließlich wurde die schon plane Fläche auf dieser Scheibe mit der Wienand-Porzellanpoliturpasta nachpoliert. Nach einer abermaligen Waschung unter fließendem Wasser, um sämtliche noch anhaftenden Partikelchen der Paste restlos zu beseitigen, wurden sie getrocknet, und die jetzt spiegelglatte Fläche 5 Minuten lang mit Flußsäure halbseitig geätzt. Schon mit bloßem Auge war dann wieder eine rauhe Stelle zu erkennen, die mit Chromsäure gefärbt wurde. Die Färbung durfte nicht zu stark sein, da sonst zu leicht im Mikroskop Irrtümer entstehen, weil zu viel eingetrockneter Farbstoff Figuren hinterläßt, die zu leicht eine falsche Deutung erfahren können. Sobald der Ueberschuß an Chromsäure mit Alkohol entfernt und die Plättchen getrocknet waren, konnte an die Betrachtung im Spezialmikroskop mit auffallendem Lichte gegangen werden.

Ich beschreibe kurz die einzelnen Reihen, wenn möglich jedes einzelne Plättchen, und füge zur besseren Orientierung noch die von mir gemachten mikroskopischen Aufnahmen hinzu.

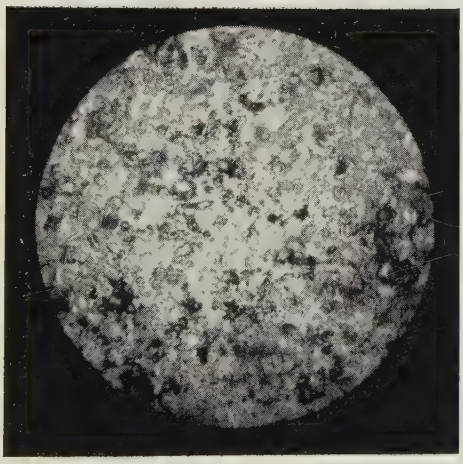
Die Wienandmasse bis 1000° gebrannt, konnte ich nicht ätzen, da die Flußsäure sofort ins Innere infolge der noch zu hohen Porosität hineinsickerte. 1050° zeigte schon ein besseres Bild. Hier sind die Anfänge des Dichtbrennens sehr gut ersichtlich. Die einzelnen Teilchen der Masse vereinigen sich mit den Teilchen ihrer Umgebung und bilden größere Körner, die später sich wieder untereinander vereinigen. Die kleinen Partikelchen haben sich bereits zu kleinen Gebilden vereinigt und wurden durch die Säure angegriffen. Deshalb sieht man überall rundliche Gebilde in allen Größen, wie sie eben beim Schliff erreicht wurden, mit rauhen und gezackten Rändern, ebenfalls mit Unebenheiten auf der Oberfläche. Sämtliche Gebilde sind durchsichtig und lassen die nächste Körnerschicht darunter hervorleuchten. Man hat ungefähr den Eindruck, ein Häufchen Glas-



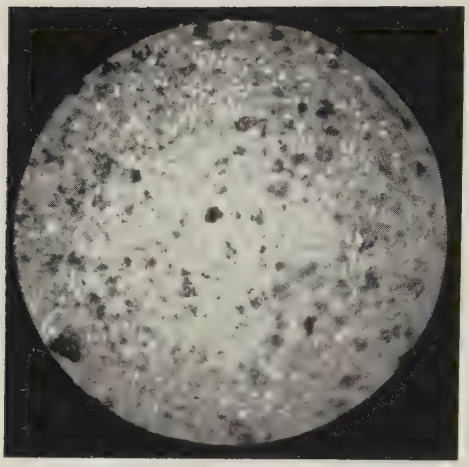
(Abb. 1) Wienand 1100°



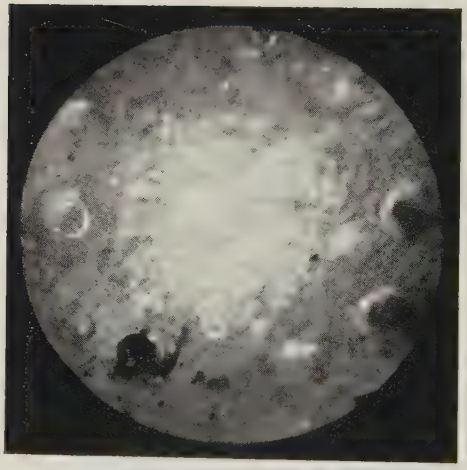
(Abb. 2) Wienand 1350°



(Abb. 3) Hutschenreuther 1100°



(Abb. 4) Vita 980°



(Abb. 5) Vita 1300°

scherben vor sich zu haben. Irgendeine Regelmäßigkeit in der Anordnung der rundlichen Gebilde oder der als feine Streifen durch stärkere Färbung sichtbaren Zwischenräume ist nicht herauszufinden.

Bei 1100° ist die Oberfläche schon als glatt zu bezeichnen, die Porzellanmasse ist schon härter gebrannt und widersteht folglich der ätzenden Säure mehr als die nieder gebrannten Plättchen. Die Rillen und Streifen sind kleiner geworden, aber irgend etwas, was an Kristallbildung erinnern könnte, ist nirgends zu erblicken. Auffallend ist zum Unterschied von den anderen von mir untersuchten Massen, die kleine Anordnung des Strukturbildes. Die bei den übrigen Massen vorkommenden Glaskörner oder Glasbläschen, so erscheinen sie wenigstens dem Auge, sind hier nur ganz klein zu erkennen. (Abb. 1.)

Mit 1150° ist eine Aenderung eingetreten insofern, daß die Körner, die sich durch Zusammenballen der einzelnen Partikelchen gebildet haben, sich ebenfalls miteinander verbunden haben. Durch das Licht von oben in einem nicht ganz rechten Winkel getroffen, ergeben sich schön leuchtende Linien, vergleichbar mit einem See, der in leichter Dünung plötzlich in seiner Bewegung erstarrte. Man kann es auch mit feinem Flugsand vergleichen, in dem der Wind kleine wellige Stufen hineingeweht hat. Diese Wellenlinien sind von verschiedener Größe, auch schimmern die tieferen Schichten durch. Die anfänglich vorhandenen Rillen sind mehr und mehr verschwunden, die ehedem amorphe Form weicht einer homogeneren, nur vereinzelt muldenförmige Vertiefungen zeugen von porösen Stellen.

Von 1200°—1300° ist kein wesentlicher Unterschied, nur die Glätte der Oberfläche schreitet weiter fort. Dadurch ist die Annahme berechtigt, daß bei höher gebrannten Massen die Angriffsmöglichkeit der Aetzflüssigkeit infolge der immer kleiner werdenden Porosität geringer wird.

Erst bei 1350°, wo der für unsere Zwecke nötige Schmelzintervall einsetzt, ist wieder eine Veränderung eingetreten. Die wellenförmigen Linien sind kleiner geworden, das Ganze macht den Eindruck einer Glasmasse, ähnlich wie durchsichtiges Natureis. Die Rillen, die durch Färbung dunkler erscheinen, sind ganz dünn in nur noch geringem Maße vorhanden. (Abb. 2.)

Auch bei der anderen Reihe, die gleich bei 1150° jeweils in den Ofen kam, ist das gleiche Strukturbild vorhanden. Das mit 1375°

etwas überbrannte Plättchen zeigt keinen wesentlichen Unterschied von dem mit 1350°, infolge der hohen Viskosität der Masse.

Bei der Hutschenreuther-Porzellanmasse ist es ähnlich: 850° zeigt ein völlig unregelmäßiges Strukturbild mit Figuren aller Art. Dazwischen sind in den Vertiefungen wieder Figuren sichtbar, die auf eingetrocknete Reste der Chromsäure zurückzuführen sind und eine Kristallbildung vortäuschen. Die Masse ist vollkommen amorph.

Bei 900° ist das Blickfeld ganz verändert. Das wahllose Durcheinander ist verschwunden. Wir haben noch kleine Mulden und Erhebungen, sonst ist die Fläche eben, auch die charakteristischen Wellenlinien, zwar nicht so deutlich als bei Wienand, doch immerhin sichtbar, sind bereits aufgetreten. Man kann hier deutlich diese Linien als Umwandlungen von durchsichtigen Gebilden mit glasigem Charakter erkennen, die bald runde, bald ovale, bald längliche oder gebogene Form besitzen.

Bei 950°—1000° wird das Blickfeld ständig ebener, man merkt, wenn gleich alle Plättchen die gleiche Zeit der Säure ausgesetzt waren, daß mit erhöhter Brenntemperatur die Härte stärker und die Dichtigkeit größer, somit die Angriffsfläche der Säure geringer wurde. (Abb. 3.)

Diese welligen Linien wachsen in ihrer Länge, um bei 1200° wieder an Länge abzunehmen. Bei dieser Masse sind die Glasgebilde schöner zu erkennen, deren Ränder durch die Lichtbrechung hell aufleuchten. Die Oberfläche selbst ist, von einigen wenigen Bläschen abgesehen, die durch muldenförmige Vertiefungen und durch dunklere Färbung erkennbar sind, als vollkommen plan zu bezeichnen.

Die Betrachtung der Massen Vita ist insofern interessant, da ich die Plättchen infolge des niedrig gehaltenen Schmelzpunktes auch völlig überbrennen und dieses Produkt ebenfalls im Mikroskop einer näheren Betrachtung unterziehen konnte.

Einen Unterschied zwischen Dentin und Schmelzmasse konnte ich im Mikroskop nicht entdecken.

Bei 750° haben wir das gleiche undefinierbare Bild, wie anfänglich bei den schon beschriebenen Massen. Bei 800° ist die Rauhigkeit noch vorhanden. Schwer ist natürlich hier, den Farbstoff in einer gleichmäßigen Stärke aufzubringen, da er in sämtlichen Vertiefungen

stärker zurückgehalten wird, als auf einer flachen Ebene. Auffallend sind hier die vielen kreisrunden Vertiefungen, die als poröse Stellen, also Luftbläschen zu halten sind. 50° höher tritt langsam merklich eine Einebnung der Oberfläche ein.

Mit 900° tritt ein deutlicher Unterschied gegenüber den anderen Massen auf. Wir haben nur noch 80° bis zum Schmelzpunkt und immer noch nicht ist die Einebnung der rauhen Oberfläche erfolgt.

Erst mit 980° kann man von einer glatten Oberfläche reden, die porösen Stellen sind verschwunden, eingeebnet durch die eher schmelzenden Flußmittel. Die Wellenlinien sind hier natürlich auch vorhanden, nur bedeutend kleiner, ihr Aussehen ist hier genau wie bei Hutschenreuther, wie kleine Glasbläschen oder Perlen. (Abb. 4.)

Ein Plättchen habe ich bis 1300° gebrannt, dessen Schliff interessant ist. Neben denen zur Genüge bekannten Figuren in Wellenform zeigt es eine Menge teils kleiner, teils tieferer Mulden, die schwarz von dem Gemisch von Karborundpulver und Oel gefärbt sind, das sich nicht mehr herauswaschen ließ. Durch diese Färbung allein sind die porösen Stellen mit dem bloßen Auge leicht zu erkennen. Im Mikroskop sieht man außerdem noch die Bläschen in den tieferen Lagen als etwas bläulich schimmernde Punkte. Diese Hohlräume sind auf das sogen. Gasen des Feldspates zurückzuführen, was ich eingangs bei der Beschreibung der einzelnen Bestandteile erläutert habe. (Abb. 5.)

Ueberblickt man die einzelnen Reihen, so geht eindeutig daraus hervor, daß die anfänglich amorphe Masse gegen den Schmelzpunkt zu immer homogener wird. Das Aussehen ist zwar opak, doch können bei dieser intensiven Beleuchtung die oberflächlichen Schichten trotzdem für transparent gehalten werden.

Was sind aber diese wellenförmigen Linien? Man kann sie auf Strahlenbrechung zurückführen, wenn der Lichtstrahl nicht senkrecht darauffällt. Da ja nur eine Seite plan geschliffen wurde, kann durch die Unebenheiten der anderen diese nicht parallel zur Unterlage liegen. Dadurch werden die kleinen Erhebungen auf der Lichtseite an den Rändern stärker beleuchtet und ergeben, da Wölbung neben Wölbung liegt, diese leuchtenden Wellenlinien. Sie können natürlich erst auftreten, wenn die Zacken und Spitzen einer Rundung Platz

machen, wachsen, wenn die Erhöhungen allmählich durch den Schmelzprozeß gleichmäßiger werden, und werden kleiner, wenn die anfänglich geringen Erhöhungen vollkommen eingeebnet sind.

Beginnt das Gasen des Feldspates, so ist mit dem Auftreten von Bläschen eine Volumenzunahme verbunden, die wiederum ein Größerwerden dieser charakteristischen Linien zur Folge hat. Bei der Vita-Masse ist das der Fall, natürlich nur, wenn sie sehr stark überbrannt wurde.

Oder sollten doch diese irgendwie mit einer Kristallbildung zu tun haben? In Frage kämen Quarzkristalle, die Sillimanit- und Mullitkristalle. Ganz abgesehen davon, daß Quarzkristalle ganz andere Formen besitzen, ist es unmöglich, daß ganz fein gemahlener Quarz, wobei jegliches Kristallgefüge zerstört wurde, in so kurzer Zeit, wie der Brennvorgang im Ofen dauert, wieder sichtbare Kristalle bilden kann. Außerdem ist Quarz nur bis 870° stabil und erleidet dann, durch Flußmittel noch eher, die Umwandlung in Tridymit. Da jedoch, wie schon erwähnt, durch die zu kurze Brenndauer nur wenig umgewandelt wird, muß die Suche im Mikroskop nach den doppelkeilförmigen Tridymitkristallen negativ ausfallen. Die Cristobalitkristalle sind so klein, daß sie deswegen kaum wahrzunehmen sind. Die Kristalle des Kaolins, Sillimanit und Mullit können auch nicht vorhanden sein, da, wie schon die Amerikaner nachgewiesen haben, die dazu nötige Voraussetzung von 30% Kaolin hier völlig fehlt.

Ich persönlich bin der Ansicht, daß diese wellenförmigen Linien die Umrandung von kleinen Glaskörpern sind, die sich infolge des Schmelzflusses entweder aus Quarz oder Feldspat gebildet haben. Wir haben also inmitten der Masse kleine Glasnester, während die Umgebung noch das porzellanähnliche, opake Aussehen beibehalten hat.

Wenn wir nun die praktische Nutzanwendung aus dieser Arbeit für den Praktiker ziehen wollen, so werden wir zugeben müssen, daß von vorneherein nicht allzu viel darüber zu erwarten war. Ich hatte ja nur den Brennvorgang an sich geschildert und untersucht, nicht aber die für die Praxis so wichtige Härte, Bruch- und Biegefestigkeit. Genauer habe ich mich nur mit der Volumenveränderung beschäftigt und dabei mag allgemein für den Praktiker folgendes gelten:

Die mit Alkohol angerührten Massen schwinden mehr als mit Aqua dest. Ein Unterschied im Volumen bei den von 0° an gebrann-

ten und mit denen mit der angegebenen Anfangstemperatur in den Ofen gebrachten Plättchen ist so minimal, daß er praktisch nicht ins Gewicht fällt.

Zwischen Dentin und Schmelz ist auch kein Unterschied. Wenn beim Brande einer Jacketkrone die Schmelzmasse eher zu fließen scheint, so ist das in der ungleichmäßigen Verteilung der Wärme in der Muffel zu suchen, da bekanntlich die Wärme nach oben an Stärke zunimmt, in der auch die mit Schmelz geformte Schneidekante der Krone hineinragt.

Außerdem sei noch das Ueberbrennen kurz zu erwähnen. Bei den hochschmelzenden Massen schaden selbstverständlich 50° über den von den Herstellern angegebenen Schmelz- bzw. Erweichungspunkt weniger oder gar nicht, während bei den niedrig schmelzenden Massen dies sich schon katastrophal auswirken kann, in dem Form und Farbe vollkommen verändert werden. Das gleiche kann auch durch längeres Brennen unter dem angegebenen Schmelzpunkt mit der sog. Untertemperatur erreicht werden.

Das ganze Brennen ist letzten Endes Gefühlssache, das durch längere Uebung und Erfahrung ganz gut zu erlernen ist, niemals aber mit Pyrometer und theoretichen Abhandlungen.

ZUSAMMENFASSUNG.

Am Schlusse möchte ich noch die Hauptsachen meiner Arbeit kurz zusammenfassen, damit die Vorgänge während des Brandes leichter mit einem Blick zu erfassen sind:

1. Der Brennvorgang ist zuerst rein mechanisch, bei höherer Temperatur wird er physikalisch-chemisch.

2. Das Garbrennen geschieht von außen nach innen.

3. Die Farbe kommt während des Brennens, ungefähr 100° vor dem Schmelzintervall, um sich während des Schmelzens nochmals zu ändern.

4. Die Porzellanmassen nehmen vor dem Schmelzinterrvall porzellanähnliches Aussehen an, nachher das des Glases.

5. Die Sinterung setzt mit dem Dichtbrennen der Masse ein, erst stark, dann langsam abnehmend.

6. Mit dem Brande ist eine Volumenverkleinerung bis zu 50% verbunden, die während des Schmelzintervalls in eine Volumenvergrößerung von 4—5% von der größten Schwindung ab gerechnet, umschlägt.

7. Der Volumenverlust ist abhängig von der Brenndauer und der Höhe der Temperatur, nicht proportional dem Ursprungsvolumen.

8. Die mit Alkohol angerührten Massen haben ein größeres Schwindungsvermögen als die mit Aqua dest.

9. Organische Substanzen sind wenig oder gar nicht in den Massen enthalten.

10. Das spezifische Gewicht ist umgekehrt proportional dem Volumenverlust.

11. Auf Grund mikroskopischer Feststellung tritt keine Kristallbildung während des Brandes ein.

Zum Schlusse möchte ich noch danken Frau Privatdozentin Dr. Kösters für die freundliche Ueberlassung des Themas, Dr. Josef Scheufele für seine Ratschläge und Anregungen, ferner Dr. Strack für seine Hilfe beim Mikroskopieren.

LITERATUR-VERZEICHNIS

Hildebrandt: Vita-Blätter.
Ilg: Die Materialien der zahnärztlichen Keramik. Z. W. 1936, H. 18.
—, Ueber Porzellan. Z. R. 1934, H. 44.
Lipp—Reitinger: Lehrbuch der Chemie.
Salmang: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik.
Funk: Rohstoffe der Feinkeramik.
Springer: Einführung in die Chemie der Glas-, Email- und Keram-Industrie.
Stark: Die physikalisch-technische Untersuchung keramischer Kaoline.
Zschimmer: Das System Kieselerde, Quarzgut und Quarzglas, Silikasteine.
Jakó: Keramische Materialkunde.
Rieke: Das Porzellan.
Jebsen—Marwendel: Schmelzen und Formgebung des Glases
Le Gro—Gratzinger: Zahnärztliche Porzellanarbeiten.

LEBENSLAUF.

Ich, Johann Heller, wurde am 14. März 1912 als Sohn des Dentisten Kilian Heller und Frau Marie geb. Riffelmacher zu Bamberg geboren. Ich besuchte dort die Volksschule, anschließend das humanistische Gymnasium. Das Abitur bestand ich 1933 in Coburg. Ich widmete mich dem Studium der Zahnmedizin und studierte ständig in München. Im Sommer 1934 machte ich das Physikum, unterbrach dann für ein halbes Jahr Arbeitsdienst mein Studium, Im Frühjahr 1937 erhielt ich die Approbation als Zahnarzt. Zur Zeit bin ich Assistent der keramischen Abteilung an der Klinik für Zahn-, Mund- und Kiefererkrankungen in München.

München, den 27. November 1937.